ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОУ ВПО «Поморский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

КОРЯЖЕМСКИЙ ФИЛИАЛ

ХИМИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

кафедра химии

## СЕРА И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

*курсовая работа*

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Выполнил:** Жилин  Александр Анатольевич  студент \_\_2\_ курса химико-географического факультета, специальность «Химия» |
| Допустить к защите  зав. кафедрой химии  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Т.П. Экономова | **Научный руководитель**: к.х.н., доцент кафедры химии  Горбунова  Людмила Герольдовна |

## Защищена с отметкой \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Научный руководитель \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

#### Коряжма

2005

**Содержание**.

Введение

1. Общая характеристика химической активности серы
   1. Физические и химические свойства

1.2 Кислородные соединения серы

* 1. Соли

1. Биологическая роль и формы существования серы в окружающей среде
   1. Кислотные осадки
   2. Источники кислотных осадков
   3. Влияние кислотных осадков на леса
   4. Влияние кислотных осадков на людей
2. Пути поступления серы в окружающую среду в условиях техногенеза
3. Методы и способы определения серы и ее соединений

Заключение

Список литературы

**Введение.**

Сера известна человечеству с древнейших времен. Встречаясь в природе в свободном состоянии, она обращала на себя внимание характерной желтой окраской, а также тем резким запахом, которым сопровождалось ее горение. Считалось также, что запах и голубое пламя, распространяющееся горящей серой, отгоняют демонов. Сернистый ангидрид – удушливый газ, образующийся при горении серы, еще в древности использовался для отбеливания тканей. При раскопках Помпеи нашли картину, на которой изображен противень с серой и приспособление для подвешивания над ним материи. Издавна употреблялась сера и ее соединения для приготовления косметических средств и для лечения кожных заболеваний. И очень давно ее начали использовать для военных целей. Так, в 670 году защитники Константинополя сожгли арабский флот с помощью “греческого огня”; это была смесь селитры, угля и серы. Те же вещества входили в состав черного пороха, применявшегося в Европе в средние века и до конца XIX в.

Серная кислота, одно из самых важных соединений серы, была открыта, по-видимому, к X в, начиная с XVIII века, ее производят в промышленных масштабах и вскоре она становится важнейшим химическим продуктом, необходимым и в металлургии, и в текстильной промышленности, и в других, самых различных отраслях. В связи с этим начались еще более интенсивные поиски месторождений серы, изучение химических свойств серы и ее соединений и совершенствование методов их извлечения из природного сырья.

Русское название элемента происходит от древне – индийского (санскритского) слова “сира” – светло-желтый. Приставка “тио”, часто применяемая к соединениям серы, происходит от греческого названия серы – “тейон” (божественный, небесный). Ведь сера издавна была символом горючести; огонь же считался достоянием богов, пока Прометей, как гласит миф, не принес его людям.

**Сера в природе.**

Сера относится к весьма распространенным элементам: земная кора содержит 4,7·10-2 % серы по массе (15-е место среди других элементов), а Земля в целом – много больше (0,7 %). Главная масса серы находится в глубинах земли, в ее мантии-слое, расположенном между земной корой и ядром Земли. Здесь, на глубине примерно 1200-3000 км залегает мощный слой сульфидов и окислов металлов. В земной коре сера встречается как в свободном состоянии (самородная), так и, главным образом, в виде соединений сульфидов и сульфатов. Из сульфидов в земной коре наиболее распространены пирит FeS2, халькопирит FeCuS2, свинцовый блеск (галенит) PbS, цинковая обманка (сфалерит) ZnS. Большие количества серы встречаются в земной коре в виде труднорастворимых сульфатов – гипса CaSO4·2H2O, барита BaSO4, в морской воде распространены сульфаты магния, натрия и калия.

Интересно, что в древние времена геологической истории Земли (около 800 млн. лет назад) сульфатов в природе не было. Они образовались как продукты окисления сульфидов, когда в результате жизнедеятельности растений возникла кислородная атмосфера. В вулканических газах обнаруживают сероводород H2S и сернистый ангидрид SO2. поэтому самородная сера, встречающаяся в районах, близких к действующим вулканам (Сицилия, Япония) могла образоваться при взаимодействии этих двух газов:

2H2S + SO2 =3S + 2H2O.

Другие залежи самородной серы связаны с жизнедеятельностью микроорганизмов.

Микроорганизмы участвуют во многих химических процессах, которые в целом составляют круговорот серы в природе. При их содействии сульфиды окисляются до сульфатов, сульфаты поглощаются живыми организмами, где сера восстанавливается и входит в состав белков и других жизненно важных веществ. При гниении отмерших остатков организмов белки разрушаются, и выделяется сероводород, который далее окисляется либо до элементарной серы (так и образуются залежи серы), либо до сульфатов. Интересно, что бактерии и водоросли, окисляющие сероводород до серы собирают ее в своих клетках. Клетки таких микроорганизмов могут на 95% состоять из чистой серы.

Установить происхождение серы можно по наличию в ней ее аналога – селена: если в самородной сере встречается селен, то сера вулканического происхождения, если нет – биогенного, так как микроорганизмы избегают включать селен в свой жизненный цикл, также биогенная сера содержит больше изотопа 32S, чем более тяжелого 34S.

Элементарную природу серы установил А. Л. Лавуазье и включил её в список простых неметаллических тел (1789). В 1822 Э. Мичерлих обнаружил аллотропию серы.

Цель моей работы состоит в том, чтобы показать влияние серы и ее соединений на экологию в целом, на здоровье людей, состояние флоры и фауны в условиях постоянных или кратковременных выбросов их в окружающую среду. Данную тему я считаю очень актуальной, так как, в столь не благополучном в экологическом плане районе как наш город не редки выбросы сернистого газа, сероводорода, метилмеркаптана, пыли и др.

1. **Общая характеристика химической активности серы.**

**Сера** (лат. Sulfur) S, химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 16, атомная масса 32,06. Природная сера состоит из четырёх стабильных изотопов: 32S (95,02%), 33S (0,75%), 34S (4,21%), 36S (0,02%). Получены также искусственные радиоактивные изотопы 31S (*T1/2* = 2,4 *сек*), 35S (*T1/2* = 87,1 *cym*), 37S (*T1/2* = 5,04 *мин*).

**1.1 Физические и химические свойства.**

В виде простого вещества сера имеет большое число аллотропных модификаций, содержащих циклические и линейные молекулы состава Sx, где x=3-20, а по некоторым данным x=3-33.

В обычных условиях сера существует в виде циклооктасеры S8, кристаллы которой содержат молекулы, имеющие вид короны. Наиболее изучены три модификации серы, из которых более других устойчива α-модификация или ромбическая сера, известная своей ярко желтой окраской (ρ = 2,07 *г/см3*, Тпл = 112,8 °C Ткип = 444,6 °C). Природная сера практически полностью состоит из α-модификации. Эта модификация практически нерастворима в воде, но хорошо растворима в сероуглероде CS2 50,4 г/100г, бензоле C6H6  2,1 г/100г, толуоле 2,06 г/100г и ацетоне 2,5 г/100г (при 25°C), причем растворимость с повышением температуры увеличивается. Из растворов сера вновь кристаллизуется вновь в α-модификацию. При температуре 95,6°C ромбическая сера энаниотропно переходит в моноклинную β-модификацию, устойчивую между 95,6 °C и температурой плавления Тпл = 119,3 °C. Она имеет медово – желтую окраску ρ = 1,96 *г/см3*. Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами S8 с энергией связи S - S 225,7 *кДж/моль*.

При плавлении сера превращается в подвижную жёлтую жидкость, которая выше 160 °C буреет, а около 190 °C становится вязкой тёмно-коричневой массой. Выше 190°C вязкость уменьшается, а при 300 °C сера вновь становится жидкотекучей. Это обусловлено изменением строения молекул: при 160 °C кольца S8 начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше 190 °C уменьшает среднюю длину таких цепей.

Если расплавленную серу, нагретую до 250-300 °C, влить тонкой струей в холодную воду, то получается коричнево-жёлтая упругая масса (пластическая сера). Она лишь частично растворяется в сероуглероде, в осадке остаётся рыхлый порошок. Растворимая в CS2 модификация называется γ-S, а нерастворимая μ-S. При комнатной температуре обе эти модификации превращаются в устойчивую хрупкую α-S. В парах при температуре кипения, кроме молекул S8, существуют также S6, S4 и S2. При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются, и при 900°C остаются лишь S2, которые приблизительно при 1500°C заметно диссоциируют на атомы. При замораживании жидким азотом сильно нагретых паров серы получается устойчивая ниже - 80°C пурпурная модификация, образованная молекулами S2.

Сера - плохой проводник тепла и электричества.

Конфигурация внешних электронов атома S 3*s2*3*p 4*. В соединениях сера проявляет степени окисления -2, +4, +6.

Сера химически активна и особенно легко при нагревании соединяется почти со всеми элементами, за исключением N2, I2, Au, Pt и инертных газов. Она горит на воздухе голубоватым пламенем:

S8 + 8O2 → 8SO2

Уже на холоду сера энергично соединяется с F2 с образованием гексафторида серы SF6, при нагревании реагирует с Cl2, с бромом сера образует только S2Br2, иодиды серы неустойчивы. При нагревании (150 - 200 °C) наступает обратимая реакция с H2 с получением сульфида водорода. Сера образует также сульфаны общей формулы H2Sx, где х=1-23. Все сульфаны представляют собой жидкости (за исключением H2S1) желтого цвета с удушливым запахом. Анион сульфанов Sх2- - это изогнутая цепь связанных σ-связями атомов серы. При длительном хранении сульфаны превращаются в гомологи, более богатые серой, а при нагревании разлагаются с выделением сероводорода и сульфанов с меньшим числом атомов серы.

Парообразная сера реагирует с углеродом при температуре 800-900 °C, превращаясь в сероуглерод, а при сплавлении с фосфором образует нестехиометрические сульфиды состава PnSx, где х=3-7.

При нагревании сера, взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды) и многосернистые металлы (полисульфиды). Соединения серы с азотом (N4S4 и N2S5) могут быть получены только косвенным путём.

С концентрированными растворами серной и азотной кислот сера реагирует только при нагревании:

2H2SO4 + S = 3SO2 +2H2O

6HNO3 + S = H2SO4 + 2H2O + 6NO2

**1.2 Кислородные соединения серы**.

Все кислородные соединения серы являются экзотермическими.

1. Оксиды: известны как высшие, так и низшие оксиды серы. К последним относятся

такие неустойчивые оксиды, как S2O3 и S2O. Например, S2O образуется в зоне электрического разряда, проходящего в атмосфере SO2, и тут же разлагается:

2S2O= 3S + SO2,

аналогично диспропорционирует и S2O3

2S2O3 = S + 3SO2.

Из высших оксидов серы наиболее изучены SO2 -оксид серы IV (сернистый ангидрид) и SO3 -оксид серы VI (ангидрид серной кислоты).

Таблица 1.

**Строение основных оксидов серы.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Оксид. | S2O | SO2 | SO3 |
| Строение. | S=S=O  плоское | **S**  **O O**  угловое | **O**  **S**  **O O**  плоское |
| Тип гибридизации. |  | sp2 | sp3 |
| Валентный угол. |  | 119,5º | 120º |

Диоксид серы представляет собой бесцветный газ с резким запахом, Тпл =

-75ºС, Ткип = -10ºС. Он очень термически устойчив (распадается на S и O2 при 2800ºС). Диоксид серы растворим в воде причем растворимость его при переходе температуры от 0º до комнатной понижается. При растворении происходит образование гидрата SO2 · хН2О, нестехиометрического по составу, обладающего свойствами слабой кислоты:

SO2 · хН2О + Н2О = Н3О+ + НSO3

Ка= 1,54·10-2 (при 25º)

Абсолютно сухой диоксид серы в обычных условиях не взаимодействует с галогенами, H2S, H2, O2 и СО. Реакция :

2SO2 + O2 =2SO3

протекает только при высоких температурах, в присутствии катализатора. Диоксид серы в в водном растворе взаимодействует HNO2 и N2O3:

2SO2 + N2O3 + Н2О =H2SO4 + 2NO

2HNO2 + SO2 · хН2О = H2SO4 + 2NO + xH2O

В большинстве реакций он проявляет восстановительные свойства:

2HNO3 + SO2 = H2SO4 + 2NO2

NO2 + SO2 = SO3 + NO; Н2О2 + SO2 = H2SO4

Окислительные свойства диоксида серы проявляются при взаимодействии его с сероводородом и оксидом углерода (II):

2Н2S + SO2 = 3S + 2Н2О;

2СО + SO2 = S+ 2CO2

Оксид серы (VI) существует в виде трех модификаций.

α-модификация SO3 представляет собой кристаллическое вещество, напоминающее лед, Тпл = 17ºС. Предполагается, что эта модификация состоит из циклических тримеров S3O9.

β- модификация напоминает по строению асбест и образована зигзагообразными цепями тетраэдров SO4, связанных между собой атомами кислорода.

γ-модификация также состоит из SO4-тетраэдров, которые объединены в слои плоских сеток.

Твердый SO3, выпускаемый промышленностью представляет собой смесь этих модификаций.

SO3 очень гигроскопичен, он энергично поглощает воду с выделением тепла и образованием гидрата SO3 · Н2О, т.е молекул серной кислоты. Он хорошо поглощается серной кислотой с образованием «олеума» - смеси полисерных кислот (H2S2O7, H2S8O10 и др.)

Оксид серы (VI) проявляет только окислительные свойства:

SO3 + KI =I2 + K2SO3

1. Кислоты.

Серная кислота представляет собой маслянистую жидкость с Тпл = 10ºС и Ткип = 280ºС. Ее молекулы представлены тетраэдрами, связанными между собой атомом кислорода:

HO O

S

HO O

Серная кислота в водных растворах является сильной двухосновной. Концентрированная серная кислота является сильнейшим окислителем. В зависимости от вида восстановителя реакции могут заканчиваться выделением SO2, H2S и элементарной серы.

H2SO4 (K) + H2S →S↓ + SO2 + H2O

H2SO4 (K) + Cu →SO2↑ +CuSO4 + H2O

H2SO4 (K) + Mg → MgSO4 + H2S↑ + H2O

Серная кислота проявляет дегидратирующие свойства:

C12H22O11 + H2SO4 (K) → 12C + H2SO4 + 11H2O.

Также она может взаимодействовать с оксидами азота NO2 и N2O3:

H2SO4  + 2NO2 → (NO)HSO4 + HNO3

2H2SO4  + N2O3 → 2(NO)HSO4 + H2O.

с образованием нитразил гидросульфата.

В обычных условиях H2SO4 пассивирует Fe, Cr, Co, Ni. Поэтому ее хранят и транспортируют в цистернах из стали. В основном её получают каталитическим окислением SO2 кислородом воздуха до SO3 с последующей абсорбцией SO3 серной кислотой во избежание образования тумана. Окисление проводят при 500°С в присутствии катализатора V2O5 с добавками K2SO4.

Дисерная кислота H2S2O7 существует при обычных условиях в виде бесцветных прозрачных кристаллов (Tпл=35°С). При растворении в воде она разрушается:

H2S2O7 + H2O = H2SO4

Поэтому химия её водных растворов по существу является химией серной кислоты. Её получают смешением 100% H2SO4 с расчетным количеством SO3, отвечающим реакции:

H2SO4 + SO3 = 2H2S2O7

Динадсерная кислота H2S2O8 получается как промежуточный продукт при электролизе H2SO4 и используется для получения H2O2:

H2S2O8 + H2O = H2SO5 + H2SO4

H2SO5 + H2O = H2O2 + H2SO4

Тиосерная кислота H2SO3(S) в виде бесцветной маслянистой жидкости получена только при температурах ниже -83°С в среде этилового эфира при помощи реакции присоединения:

H2S + SO3 = H2SO3(S)

когда окислительно-восстановительные процессы сильно заторможены. Молекула её представляет искаженный тетраэдр. В водных растворах проявляет свойства сильной кислоты.

* 1. **Соли.**

**Сульфиты, гидросульфиты.**

Гидросульфиты металлов хорошо растворимы в воде, некоторые из них известны только в растворе, например Ca(HSO3)2. сульфиты же металлов, кроме сульфитов щелочных металлов и аммония, малорастворимы в воде.

Сульфиты и гидросульфиты принадлежат к соединениям, которые, как и SO2, могут быть восстановителями, и окислителями. В одном растворе они восстанавливаются цинковой пылью до тетраоксодисульфатов (III), а при нагревании сухих солей с такими же восстановителями, как C, Mg, Al, Zn, они переходят в сульфиды:

Na2SO3 + 3C = Na2S + 3CO



В водном растворе сульфиты и гидросульфиты легко окисляются до сульфатов:

NaHSO3 + Cl2 + H2O = NaHSO4 + 2HCl

Окислителем растворенных сульфитов при нагревании может быть и сера:

SO + S = SO3(S)2-



Нагревание сухих сульфитов и гидросульфитов вызывает реакции соответственно диспропорционирования и конденсации:

4K2SO3 = 3K2SO4 + K2S; 2KHSO3 = K2S2O5 + H2O

**Сульфаты, гидросульфаты, дисульфаты.**

Соли серной кислоты – сульфаты и гидросульфаты – образуют многие металлы. Малорастворимыми в воде является ограниченное число сульфатов: CaSO4, SrSO4, BaSO4, PbSO4. Сульфаты металлов разлагаются при прокаливании на оксид металла и SO3, который затем диссоциирует на SO2 и O2. Чем более отрицательно значение 0 металла, тем устойчивее к нагреванию будет его сульфат. Например, CaSO4 плавится при 14600С без разложения. Сульфаты металлов с большим положительным значением 0 разлагаются при прокаливании подобно сульфату ртути:



HgSO4=Hg+SO2+O2



Нагревание гидросульфатов щелочных металлов до 150-2000С приводит к образованию дисульфатов:

2KHSO4=K2S2O7+H2O

Выше 3000С дисульфаты переходят в сульфаты:

K2S2O7=K2SO2+SO3



Дисульфаты – соли дисерной кислоты H2S2O7, существующей в обычных условиях в виде бесцветных прозрачных кристаллов (т. пл. 350С), дымящих на воздухе . При растворении в воде H2S2O7 и её соли разрушаются:

H2S2O7+H2O=2H2SO4; K2S2O7+H2O=2KHSO4

1. **Биологическая роль и формы существования серы в окружающей среде.**

Биологическая роль серы исключительно велика. Она входит в состав серосодержащих аминокислот - цистеина, цистина, незаменимой аминокислоты метионина, биологически активных веществ (гистамина, биотина, липоевой кислоты и др.) В активные центры молекул ряда ферментов входят SH - группы, участвующие во многих ферментативных реакциях, в том числе в создании и стабилизации нативной трехмерной структуры белков, а в некоторых случаях - непосредственно как каталитические центры ферментов.

Сера обеспечивает в клетке такой тонкий и сложный процесс, как передача энергии: переносит электроны, принимая на свободную - орбиталь один из неспаренных электронов кислорода. Этим объясняется высокая потребность организма в данном элементе.

Сера участвует в фиксации и транспорте метильных групп. Она является также частью различных коэнзимов, включая коэнзим А. Большая часть серы поступает в организм в составе аминокислот, а выводится в основном с мочой в виде SO2-4. К числу наиболее опасных соединений серы как загрязнителей природной среды относятся сероводород и диоксид серы. Сероводород выбрасывают в атмосферу предприятия нефтеперерабатывающей, коксохимической, азотно-туковой промышленности.

В больших концентрациях сероводород действует как сильный яд нервно-паралитического действия. При его концентрации 1000 мг/м3 и выше у человека появляются судороги, может остановиться дыхание или наступить паралич сердца. Сероводород блокирует дыхательные ферменты в результате его взаимодействия с железом. Раздражающе действует на слизистую органов дыхания и глаз. Сероводород крайне ядовит: уже при концентрации 0,1% влияет на центральную нервную систему, сердечно-сосудистую систему, вызывает поражение печени, желудочно-кишечного тракта, эндокринного аппарата. При хроническом воздействии малых концентраций – изменение световой чувствительности глаз и электрической активности мозга, может вызывать изменения в морфологическом составе крови, ухудшение состояние сердечно-сосудистой и нервной систем человека.

Оксид серы (IV) поступает в воздух в результате сжигания топлива и плавки руд, содержащих серу. Основные источники загрязнения атмосферы SO2: энергетические установки, предприятия цветной металлургии и сернокислое производство. Менее значительны выбросы предприятий черной металлургии и машиностроения, угольной, нефтеперерабатывающей промышленности, производства суперфосфата, транспорта.

Выбросы SO2 загрязняют воздух на значительное расстояние от источника (на тысячу и более километров). Оксид серы (IV) считается одной из основных действующих составных частей "токсичных туманов" и одним из активных компонентов формирования смога. Сернистый ангидрид может вызывать общее отравление организма, проявляющееся в изменении состава крови, поражении органов дыхания, повышении восприимчивости к инфекционным заболеваниям, нарушение обмена веществ, повышение артериального давления у детей, ларингит, конъюнктивит, ринит, бронхопневмония, аллергические реакции, острые заболевания верхних дыхательных путей и системы кровообращения. При кратковременном воздействии – раздражение слизистой оболочки глаз, слезотечение, затруднение дыхания, тошнота, рвота, головные боли. Повышение уровней общей заболеваемости смертности. Повышенная утомляемость, ослабление мышечной силы, снижение памяти. Замедление восприятия, ослабление функциональной способности сердца, изменение бактерицидности кожи. Оксид серы (IV) может нарушать углеводный и белковый обмен, способствует образованию метгемоглобина, снижению имуннозащитных свойств организма.

Взаимодействуя с атмосферной влагой, оксиды серы образуют кислотные осадки (Ph<<4,5), которые оказывают как прямое повреждающее действие на биоту, так и косвенное, закисляя почвы и водоемы.

Установлено что при закислении почвы снижаются доступность для растений питательных элементов (Ca, Mg, Mn) и плодородие почвы. Закисление уменьшает скорость разложения органических остатков, поскольку для жизнедеятельности большинства бактерий и грибов необходима нейтральная среда, снижается продуктивность азотфиксирующих бактерий (при Ph < 5,0 азотобактер погибает), что приводит к ограничению поступления связанного азота в растения и торможению их роста.

Изменение структуры почвы (снижение грануляции, слияние частиц, уплотнение почвы и резкое уменьшение воздухопроницаемости) негативно сказывается на функционировании корневой системы растений, что наносит коллосальный вред лесным массивам.

В кислой почве увеличивается подвижность ионов тяжелых металлов, которые накапливаются в растениях. Некоторые из них, например ионы железа и марганца блокируют поступление фосфора в растения. Сероуглерод, выделяемый предприятиями неорганического синтеза, также представляет реальную угрозу жизни населения. Сам по себе он представляет жидкость не имеющую цвета, с приятным запахом, но под действием света сероуглерод начинает разлагаться. Продукты разложения предают сероуглероду желтую окраску и неприятный запах. Его пары ядовиты: вдыхание воздуха с содержанием сероуглерода 0,3% и выше может привести к респираторным заболеваниям, а при хроническом воздействии малых доз паров сероуглерода постепенно развиваются различные расстройства центральной нервной системы.

Сера представляет собой один из так называемых циклических элементов, миграция которых происходит в системе "суша - океан - атмосфера - суша". Глобальный биогеохимический цикл серы представляет собой сложную и разветвленную сеть химических и биохимических процессов, в которых принимают участие соединения серы , находящиеся в различных агрегатных состояниях. В настоящее время круговорот серы нарушается из-за промышленного загрязнения воздуха оксидом серы (IV) и сероводородом, которые в больших концентрациях тормозят процессы анаэробного восстановления сульфатов и аэробного окисления сульфидов.

**2.1 Кислотные осадки.**

Кислотными называют любые осадки: дожди, туманы, снег, – кислотность которых выше нормальной. К ним также относят выпадение из атмосферы сухих кислых частиц, более узко называемых кислотными отложениями. Чтобы понять существо проблемы, в первую очередь необходимо кое- что знать о природе и способах измерения кислотности.

**2.2 Источники кислотных осадков.**

Химический анализ кислотных осадков показывает присутствие серной и азотной кислот. Обычно кислотность на две трети обусловлена первой из них и на одну треть- второй. Присутствие в этих формулах серы и азота показывает, что проблема связана с выбросами данных элементов в воздух. Как известно, при сжигании топлива образуются диоксиды серы и оксида азота, значит можно, догадаться и об источнике кислотных осадков. Доказательства были получены при анализах обычной влаги и экспериментах, чётко подтверждающий, что диоксид серы и оксиды азота постепенно реагируют с парами воды.

Фотохимическое окисление серосодержащих органических соединений играет ведущую роль в образовании SO2  в районах не подверженных антропогенному загрязнению окружающей среды.

Под действием ОН - радикалов в атмосфере происходит окисление простых соединений серы, в частности H2S, (CH3)2S – диметилсульфида, (CH3)SH – метилмеркаптана. В то же время карбонилсульфид устойчив к превращениям и просачивается в стратосферу, где под действием жесткого УФ-излучения распадается с образованием атомарной серы:

COS +hν = СО +S

которая затем подвергается дальнейшим превращениям.

Диоксид серы в тропосфере подвержен фотохимическим превращениям, поскольку при поглощении света в области 340 - 400 нм образует возбужденные молекулы SO2\* c временем жизни 8 мс. Дальнейшее окисление SO2\* кислородом воздуха приводит к образованию SO3:

SO2+ hν = SO2\*

SO2\* + O2 = SO3 + О

К образованию SO3 приводит также окисление SO2 под действием НО2-радикалов:

НО2 + SO2 = SO3 + ОН

а также реакции фотохимического окисления с участием синглетного кислорода:

О2 + SO2 = SO4

О2 + SO4 = SO3 + О3

Дальнейшее гидратирование частиц SO3 приводит к образованию серной кислоты, которая впоследствии выпадает с дождевой влагой – так называемые кислотные дожди.

Кроме оксидов серы существенный вклад в образование кислотных осадков делают оксиды азота, также способные образовывать кислые соединения:

2NО2 + Н2О → НNО3 + НNО2.

Находящийся в атмосфере хлор (выбросы химических предприятий; сжигание отходов; фотохимическое разложение фреонов, приводящее к образованию радикалов хлора) при соединении с метаном образует хлороводород, хорошо растворяющийся в воде с образованием аэрозолей соляной кислоты:

Сl + СН4 → CН•3 + НСl,

СН•3 + Сl2 → CН3Cl + Сl

**2.3 Влияние кислотных осадков на леса.**

Многие учёные считают эти осадки, как и озон, одной из важнейших причин деградации лесов, так как обнаружены следующие пути их влияния на растительность:

- нарушение поверхности при прямом контакте;

- вымывание биогенов;

- мобилизация алюминия и других токсичных элементов.

В свою очередь деревья, испытывающее воздействие одного или нескольких из этих стрессовых факторов, легче поражаются вредителями и патогенами.

**2.4 Влияние кислотных осадков на людей.**

С точки зрения неспециалиста, одно из наиболее ощутимых последствий кислотных осадков - разрушение произведений искусства. Известняк и мрамор - излюбленные материалы для оформления фасадов зданий и сооружения памятников. Взаимодействие кислоты и известняка приводит к их быстрому выветриванию и эрозии. Памятники и здания, простоявшие сотни и даже тысячи лет лишь с незначительными изменениями, сейчас растворяются и рассыпаются. Хотя такие потери трагичны сами по себе, это ещё и печальное напоминание о снижении человеком буферной ёмкости экосистем. Более того, некоторые специалисты обеспокоены тем, что мобилизация кислотными осадками алюминия и других токсических элементов может привести к загрязнению как поверхностных, так и грунтовых вод. Как показано недавно, алюминий способен вызывать болезнь Альцгеймера, разновидность преждевременного старения. Повышенная кислотность воды мобилизует так же свинец, употреблявшийся ранее при строительстве водопроводно-канализационных систем и для пайки медных труб. Таким образом, увеличение кислотности, вполне вероятно, обостряет проблему загрязнения среды ядовитыми химикатами.

1. **Пути поступления серы в окружающую среду в условиях техногенеза.**

Соединения серы попадают в окружающую среду как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности. При этом в роли естественного источника выступает поверхность суши и океана:

Таблица 2.

**Природное и антропогенное источники образования соединений серы.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Источники. | Количество выбросов серы в год. | |
| Млн.т. | %. |
| Природные:  Процессы разрушения биосферы  Вулканическая деятельность.  Поверхность океанов.  Антропогенные: | **30-40**  **2**  **50-200**  **60-70** | **29-39**  **2**  –  **59-69** |

Существует три основных источника естественной эмиссии серы.

1. Процессы разрушения биосферы. С помощью анаэробных (действующих без участия кислорода) микроорганизмов происходят различные процессы разрушения органических веществ. Благодаря этому содержащаяся в них сера образует газообразные соединения. Вместе с тем определенные анаэробные бактерии извлекают из сульфатов, растворенных в естественных водах, кислород, в результате чего образуются сернистые газообразные соединения. Из указанных веществ сначала в атмосфере был обнаружен сероводород, а затем с развитием измерительных приборов и способов отбора проб воздуха удалось выделить ряд органических газообразных соединений серы. Наиболее важными источниками этих газов являются болота, зоны приливов и отливов у береговой линии морей, устья рек и некоторые почвы, содержащие большое количество органических веществ.

Поверхность моря также может содержать значительные количества сероводорода. В его возникновении принимают участие морские водоросли. Можно предположить, что выделение серы биологическим путем не превышает 30 – 40 млн. т. в год, что составляет около 1/3 всего выделяемого количества серы.

2. Вулканическая деятельность. При извержении вулканов в атмосферу наряду с большим количеством двуокиси серы попадают сероводород, сульфаты и элементарная сера. Эти соединения поступают главным образом в нижний слой тропосферу, а при отдельных, большой силы извержениях наблюдается увеличение концентрации соединений серы и в более высоких слоях – в стратосфере. С извержением вулканов в атмосферу ежегодно в среднем попадает около 2 млн. т. серосодержащих соединений. Для тропосферы это количество незначительно по сравнению с биологическими выделениями, для стратосферы же извержения вулканов являются самым важным источником появления серы.

3. Поверхность океанов. После испарения капель воды, поступающих в атмосферу с поверхности океанов, остается морская соль, содержащая наряду с ионами натрия и хлора соединения серы – сульфаты.

Вместе с частицами морской соли ежегодно в атмосферу попадает 50 – 200 млн. т. серы, что гораздо больше, чем эмиссия серы биологическим путем. В то же время частицы соли из-за своих больших размеров быстро выпадают из атмосферы и, таким образом, только ничтожная часть серы попадает в верхние слои или распыляется над сушей. Следует также учесть, что из сульфатов морского происхождения не может образоваться серная кислота, поэтому с точки зрения образования кислотных дождей они не имеют существенного значения. Их влияние сказывается лишь на регулировании образования облаков и осадков.

В результате деятельности человека в атмосферу попадают значительные количества соединений серы, главным образом в виде ее двуокиси. Среди источников этих соединений на первом месте стоит уголь, сжигаемый в зданиях и на электростанциях, который дает 70% антропогенных выбросов.

Таблица 3.

Содержание серы в некоторых видах топлива.

|  |  |
| --- | --- |
| Вид топлива. | Содержание серы, % |
| Лигнин.  Северный бурый уголь.  Каменный уголь.  Нефть, нефтепродукты | 1,1-1,6  2,8-3,3  1,4  0,1-3,7 |

При сгорании нефтепродуктов SO2 образуется гораздо меньше, чем при сгорании угля. Кроме того, источником поступления в атмосферу SO2 является металлургическая промышленность (переработка сульфидных руд меди, свинца и цинка), а также предприятия по производству серной кислоты, целлюлозно-бумажная промышленность, предприятия по переработке нефти и др.

Содержание серы (несколько процентов) в угле достаточно велико (особенно в буром угле). В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть серы остается в золе в твердом состоянии. Содержание диоксида серы в атмосфере фоновых районов европейской части России в холодное время года изменяется от 0,0046 мг/м3 на северо-западе до 0,007 мг/м3 в юго-восточной части региона. В теплое время года концентрация диоксиды серы в 2 - 8 раз ниже. Повышение уровня концентрации зимой обусловлено ухудшением метеорологических условий рассеяния примесей, увеличением количества промышленных выбросов, замедлением химических процессов трансформации веществ при низкой температуре воздуха. По данным Росгидромета на территории России (за исключением Северо-Кавказского региона, Республики Калмыкия и Астраханской области) выпадает 4,22 млн.т серы в год. В частности годовое выпадение серы в северном экономическом регионе представлено в таблице:

Таблица 4.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Экономический регион. | Площадь,тыс.км2. | Средняя интенсивность выпадений, кг/км2. | Масса выпадений, тыс.т. |
| Северный:  Мурманская обл.  Республика Карелия, Коми, Архангельская и Вологодская области | 145  1321 | 452  246 | 65,5  325,5 |

В поверхностные воды сульфаты попадают главным образом за счет химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса, а также окисления сульфидов серы. Значительное количество сульфатов поступает в водные объекты в процессе отмирания организмов и окисления сульфидов растительного и животного происхождения, а также с промышленными и бытовыми сточными водами.

В нашем городе, как и в целом по области основным источником поступления серосодержащих соединений является предприятия лесохимической промышленности.

В Архангельской области имеется ряд крупнейших предприятий, на долю которых приходится основная масса выбросов соединений серы в нашей области: это в первую очередь предприятия целлюлозно-бумажной промышленности (Архангельский, Котласский и Соломбальский ЦБК), Архангельский и Онежский гидролизные заводы, более 60-ти предприятий деревообработки, предприятия теплоэнергетики, космодром Плесецк, центры атомного судостроения ФГУП ПО Звездочка и ФГУП ПО Севмаш, кроме того, котельные ЖКХ и т.д. На 2002 г. выбросы составили 268,48 тыс.т, из которых 113,9 тыс.т сернистые соединения. Это означает, что все соединения серы в нашей области промышленного происхождения, а доля соединений серы естественного происхождения незначительна.

**4. Методы и способы определения серы и ее соединений.**

1. Гравиметрический метод.

Метод основан на реакции взаимодействия сульфат-ионов с катионами бария, сопровождающееся образованием малорастворимого кристаллического осадка BaSO4. осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают, взвешивают и рассчитывают в нем содержание серы или сульфат-ионов. На этом принципе основано определение свободной, пиритной и сульфидной серы в каменном угле, рудах и минералах с той лишь разницей, что серу окисляют до сульфатной серы.

Весовая форма при этом идентична форме осаждения. При обработке осадка при переведении его в весовую форму могут произойти следующие нежелательные процессы:

1.) при озолении фильтра: восстановление BaSO4 :

BaSO4 + 2С = BaS + 2СO2

Обратный переход сульфида в сульфат происходит в процессе длительного нагревания на воздухе:

BaS + 2О2 = BaSO4

2.) при прокаливании при слишком высокой температуре наблюдается термическое разложение:

BaSO4 = BaO + SO3

Для перевода BaO и BaS вновь в сульфат иногда (в исключительных случаях) их обрабатывают 2-3 каплями серной кислоты, а затем осторожно нагревают под тягой для удаления избытка серной кислоты (как только удален избыток кислоты SO3 перестает выделятся).

Условия проведения осаждения.

1. Осаждение ведут из кислого раствора при рН<2 при температуре близкой к температуре кипения.

2. Предварительно должны быть удалены мешающие анионы (SiO32-, SnO32-, WO42- и др.), выпадающие в осадок в виде соответствующих кислот (Н2SiO32-, Н2SnO32-, Н2WO42-).

3. Осаждение ведут в отсутствии катионов Fe3+, Al3+, MnO4-, Cl- и др., так как они могут выпадать в осадок вместе с BaSO4.

1. Йодометрическое титрование.

Йодометрическое определение применяется для определения серы в виде серной кислоты.

Основой йодометрического определения кислот является реакция:

IO3-- + 5I–  + 6H+ = 3I2 + 3H2O

Как видно, количество выделившегося йода равно количеству вещества водорода, вступившему в реакцию. Для определения кислоты к анализируемому раствору добавляют нейтральный раствор, содержащий KIO3 и KI. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:

2Na2S2O3 + I2 = 2NaI + Na2S4O6

Так как серная кислота – сильная, то метод дает очень хорошие результаты, даже при титровании разбавленных растворов (10-3 моль/л).

1. Йодиметрическое определение.

Методом йодиметрии проводят определение либо сульфид, либо сульфит-ионов. Определение сульфид-ионов проводят прямым титрованием:

H2S + I2 → S↓ +2I- + 2H+

Определение же сульфит-ионов проводят методом обратного титрования:

SO32- + I2 изб + H2O = SO42- + 2I- + 2H++ I2 ост

I2 ост + Na2S2O3 = NaI + Na2S4O6

Титрантом метода является свежеприготовленный раствор йода в иодиде калия с Сн = 0,1 н. Его готовят либо по точной навеске из предварительно очищенного сублимацией йода, либо по приближенной навеске, для чего 13 г. йода растворяют в 50 мл. KI и доводят объем в мерной колбе до 1 литра. Затем раствор стандартизуют по 0,1 н раствору тиосульфата натрия:

I2 + Na2S2O3 = NaI + Na2S4O6

1. Метод отгонки.

Данный метод основан на разложении пробы в разных условиях и улавливании выделяющихся продуктов реакции специально подобранными поглотителями. По изменению массы поглотителя судят о массе содержащейся в образце серы.

Различают окислительный и восстановительный варианты отгонки. При окислительном варианте отгонки в качестве продукта реакции образуется сернистый ангидрид, причем процесс ведут при температуре 1300-1400 °С. Выделяющийся газ улавливают водой, а образующуюся сернистую кислоту оттитровывают раствором йода, либо смесью KI и KIO3. Также выделившийся SO2 можно улавливать раствором H2O2. В случае восстановительного варианта отгонки пробу растворяют в соляной кислоте при 100°С, а выделяющийся H2S поглощают растворами ацетата кадмия или цинка.

1. ПОСТ-2Мк Аппарат для определения содержания серы в темных нефтепродуктах

Назначение.

ПОСТ–2Мк предназна­чен для сжигания массы анализируемых образцов нефтепродуктов при температуре 900-950°С, с последующим поглощением продуктов сгорания и определением массовой доли серы методом титриметрии. Рекоменду­ется для примене­ния в лабораториях предприятий, по­ставляющих, пере­рабатывающих и хранящих нефть и нефтепродукты.

Состав устройства.

Блок очистки и регулирования расхода воздуха, блок сжигания анализируемых образцов нефтепродуктов, блок улавливания продуктов сгорания, блок управления и контроля. В комплекс прибора входит ЗИП: трубка для блока очистки, кварцевая трубка с отводом, пробка, аллонж, колба.

Принцип действия аппарата.

Принцип действия аппарата заключается в сжигании образца, находящегося в подвижной кварцевой трубке, через которую продувается очищенный воздух. Сжигание осуществляется в трубчатой лабораторной печи. Продукты сгорания улавливаются приемной колбой, откуда после окончания сжигания направляются на аналитическое определение серы методом объемного титрования по ГОСТ 1437.

Преимущества по сравнению с ручным способом определения серы по ГОСТ 1437:

1. Увеличение точности определения содержания серы за счет равномерного сжигания образца.
2. Повышение безопасности за счет полной автоматизации процесса сжигания.
3. Возможность одновременного определения двух анализируемых образцов.

Таблица 5.

Технические характеристики аппарата

|  |  |
| --- | --- |
| **Наименование** | **Значение** |
| Температура сжигания, °С | 900-950 |
| Диапазон определяемых концентраций серы, % | 0,1 - 5,0 |
| Расход воздуха, подаваемого на сжигание, дм3/мин | 0,5 |
| Производительность за 8-часовую смену, определений | 6 |
| Напряжение, В | 220+20 |
| Частота, Гц | 50+1 |
| Потребляемая мощность, кВт | 1,5 |
| Габаритные размеры, мм | 740х336х436 |
| Масса, кг | 28 |

1. Метод анализа воздуха с помощью газоанализатора.

Газоанализаторы в отличие от стационарных приборов не позволяют достигнуть столь же высокой чувствительности, точности и селективности. Однако при необходимости оперативного контроля содержания примесей загрязняющих веществ в атмосферном и особенно в воздухе рабочей зоны в промышленных выбросах они могут быть полезны и необходимы. Для определения сероводорода используют газоанализатор марки 666Э303,предел обнаружения которого находится от 0 до 20 мг/м3. Для определения сернистого ангидрида используют газоанализатор марки 667ФФ-03,предел обнаружения которого 0,001 мг/м3.

**Заключение.**

В заключении хотелось бы отметить значение наиболее важных соединений серы.

Серная кислота применяется в производстве минеральных удобрений: суперфосфата и сульфата аммония (так на производство 1 т. суперфосфата расходуется около 350 кг. серной кислоты, а на производство 1 т. сульфата аммония – 750 кг.). Кроме того, ее применяют для получения разнообразных минеральных кислот и солей, всевозможных органических продуктов, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлургической, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. В немалой степени серную кислоту потребляет лесохимическая промышленность.

Сернистую кислоту используют для беления шерсти, шелка и других материалов, не выдерживающих отбелки более сильными окислителями.

Сернистые красители – класс красителей, получаемых нагреванием различных органических соединений с серой или полисульфидами натрия – применяют для окрашивания целлюлозных материалов.

Сероводород в основном применяется для получения элементарной серы и серной кислоты, для получения сульфидов, меркаптана и тиофенов.

SO3 находит свое применение в качестве сульфирующего агента в производстве многих органических продуктов, олеума. Кроме того его применяют для получения хлор- и фторсульфоновой кислот и сульфурилхлорида.

SO2 главным образом идет на получение серной кислоты, также его применяют в холодильных установках, при отбеливании, жидкой SO2 применяют в целлюлозной промышленности.

Многие серосодержащие соли используются в сельском хозяйстве (Ca(H2PO4)2 + CuSO4 простой суперфосфат, CuSO4 медный купорос, FeSO4 железный купорос, (NH4)2SO4 сульфат аммония и др.) в качестве удобрений, а также как средства защиты от насекомых – вредителей и болезней растений (полисульфиды Ca и Ba).

Сульфиды применяются в производстве серной кислоты и ее солей. Сульфиды щелочных и щелочно– земельных металлов применяются в химической и легкой промышленности, например Na2S применяется как восстановитель органических нитросоединений соединений, в частности для приготовления серосодержащих красителей. Смеси полисульфидов и тиосульфатов калия используют для лечения кожных заболеваний.

Сульфиды меди, кадмия, а также редкоземельных элементов применяют в качестве полупроводников.

Сероуглерод находит свое применение в производстве вискозного шелка (исходным продуктом является катогенат целлюлозы, получаемый взаимодействием CS2 со щелочной целлюлозой), кроме того, производный сероуглерода K2CS2 тиокарбонат калия применяется в борьбе с сельскохозяйственными вредителями. Также сероуглерод применяется при вулканизации каучука, как экстрагент и в др.

Сульфаминовая кислота H2NSO2OH применяется в аналитической химии как стандарт ацидометрии и для определения нитрит-ионов; ее соли используют как огнезащитные пропитки для бумаги и текстильных материалов.

Некоторые органические соединения серы при инфекционных заболеваниях (сульфантрол, сульфапиридин).

Этот список можно продолжать и далее, но всех веществ содержащих серу (в особенности органических) просто не перечесть. Причем актуальность применения соединений серы настолько велика, что сегодня с немалой долей уверенности можно сказать о невозможности существования человечества без них.

В настоящее время особенно в промышленных районах серосодержащие вещества в огромных количествах выбрасываются в окружающую среду. Хотя на производствах и применяют специальные уловители, но часто их эффективность оказывается слишком низкой. Сама по себе сера токсикантом не является, но такие ее соединения как SO2, H2S, CH3-SH, аэрозоли серной кислоты и др. могут оказать существенное негативное влияние на здоровье человека и будущего поколения, а также негативно сказаться на нормальном состоянии растительных организмов. Поэтому я считаю, что еще есть немало поводов к исследованию влияния соединений серы в целом на окружающую среду, на генофонд населения и т.д, а также к разработке новых методов и специальных установок позволяющих снизить выбросы серосодержащих соединений в окружающую среду.

**Список литературы**

1. Справочник химика, т.III, – М.: Химия, 1964. –1008 с.
2. Химическаяэнциклопедия. – М.: Гос. научное издательство «Советская энциклопедия», 1963. – 1088 с.
3. .Алексеев В.Н. Количественный анализ издание 4-е, переработанное М., “Химия” 1972- 340 с.
4. Каррер.П. Курс органической химии. – Л.: Госхимиздат, 1962.- 1218 с.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии, т.II. – М.: «Химия», 1970
6. Протасов.В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России.- М.: «Финансы и статистика», 2001.-672 с., ил.
7. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию. – М.: «Высшая школа», 1994.- 400 с., ил.
8. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: «Высшая школа»,1994.-608 с.
9. Цитович И.К. Курс аналитической химии.- М.: Неорганическая химия.- Высшая школа», 1994.- 495 с., ил.